

二重光束高分解能赤外発光分光による CS の振動回転 スペクトルの精密な測定

(城西大院理) ○梶 靖範、角田典雅、堀合公威、上原博通

【序】我々が導いた以下の non-Born-Oppenheimer Hamiltonian、

$$H = -B_e(1 + \delta\Delta_B) \frac{d^2}{d\xi'^2} + \frac{B_e(1 + \delta\Delta_B)}{(1 + \xi')^2} \left(1 + \sum_{i=1} \delta r_{iq} \xi'^i \right) J(J+1) \quad (1)$$

$$+ \frac{[\omega_e(1 + \delta\Delta_\omega)]^2}{4B_e(1 + \delta\Delta_B)} \xi'^2 \left(1 + \sum_{i=1} a_i(1 + \delta\Delta_{aiq}) \xi'^i \right)$$

ここに

$$\xi' = (1 + \delta\Delta_B/2)\xi + \delta\Delta_B/2, \quad (2)$$

によって、TuFIR による非常に精度の高い回転スペクトルを含めて、全ての同位体分子の回転、高分解能振動回転スペクトルの単一 fit を行なうことができ、fit の結果物理的意味が明瞭な分子定数、non-Born-Oppenheimer 定数が得られることが明らかになっている。^{1,2)}

我々は昨年の本討論会において $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ のスペクトルの観測と、CS の全ての報告値を含めた解析の結果を報告した。当該観測スペクトルの較正は Burkholder 等³⁾の CS, $\nu=1-0$ band を用いて行なった。しかし、本解析の精度が非常に高いこと、ORIGIN によるスペクトル線形 fit で決定される波数精度が非常に高いことを考えると CS の観測スペクトルを別に較正し Burkholder 等の精度 0.00022 cm^{-1} を確認する、あるいはそれより高い精度でスペクトルを較正することが必要と考え、実験を行なった。

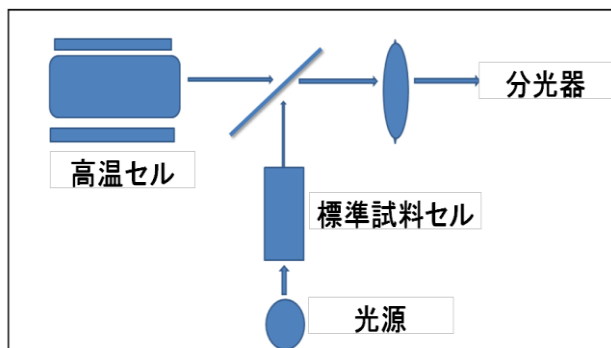


図1 二重光束観測配置

程度の分解能では良好な結果が得られたが、分解能が高くなると検出器に到達する光量が減少し、良いスペクトルが得られなかった。

【実験】正確にスペクトルを較正するためには対象スペクトルと較正スペクトルとが同時に観測されるのが良い。1300 cm^{-1} 近辺の CS スペクトルの較正を N_2O , $10^0_0 - 00^0_0$ band で行なった。しかし、CS の試料セル中に N_2O を混入することもできないので、図1に示した二重光束配置で観測を行なった。CS は発光で、 N_2O は吸収で同時に観測される。中程

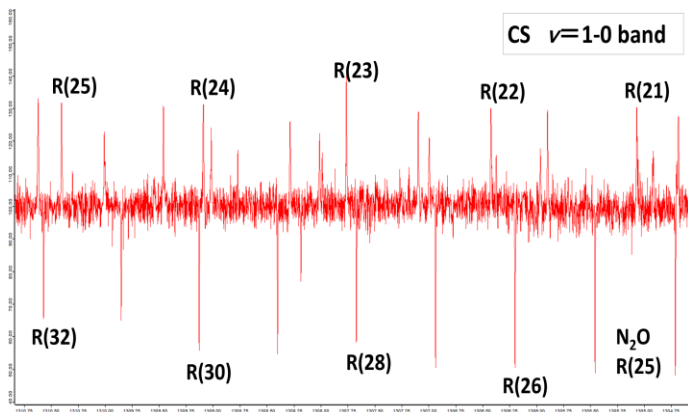


図2, CS の発光と N₂O 標準吸収スペクトル
同時測定 (分解能 0.004cm⁻¹)

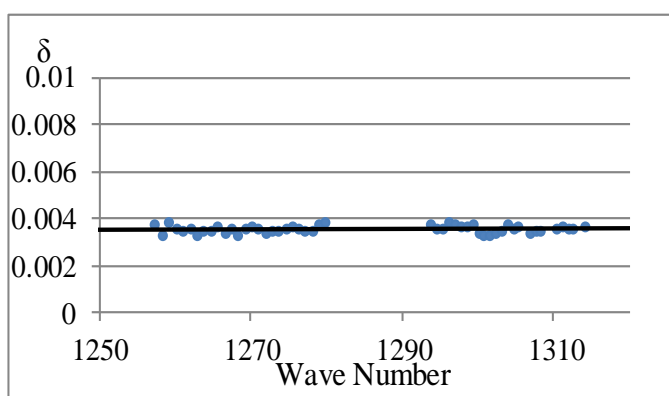


図3 N₂O Obs-Standard

ルはほぼ常温のもので我々とは R-branch の強い領域が異なる。Ram 等は Burkholder 等のスペクトルで較正を行っており、Ram 等のスペクトル (計算値) は Burkholder 等のスペクトルと同等と見做せる。

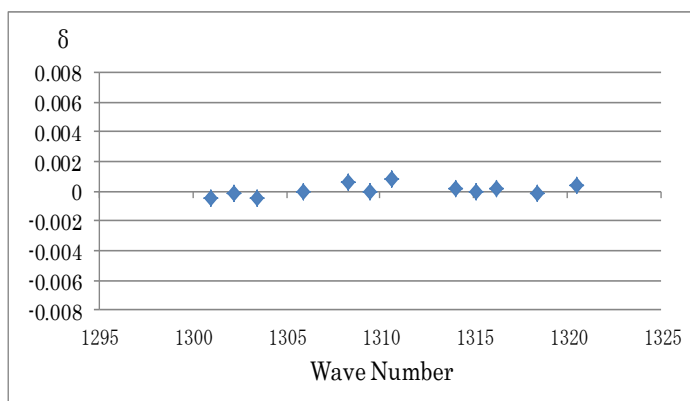


図4 CS, ν=2-1band 較正值-Ram et,al
スペクトルの解析結果は当日発表する。

そこで、実際には CS の発光を分光器に導入した後、N₂O 標準気体試料セルを通過して検出器に到達する配置にして測定した。

こうすると頻りに分光器の真空を破る必要があるので、二重光束の配置が望ましい。CS は CS₂+Ne 気体を流通させ、マイクロ波放電を行なって生成した。分解能 0.004 cm⁻¹、75 回積算結果を図 2 に示した。

【解析・結果】 N₂O 標準波数は、NIST の Wavenumber Calibration Table のものを使用した。N₂O は波数スペクトルに対する Obs-Standard を図 3 に示した。較正曲線は直線であり、曲線 fit の σ は 0.00013 cm⁻¹ である。図 4 に CS, ν=2-1 band R-branch の較正值と Ram, Bernath, Davis⁴⁾ の当該スペクトル (計算値) との差の値を縦軸に取ってプロットした。Burkholder 等³⁾のスペクトル

図 4 においてプロットは縦軸 0 の近傍に分布していて、Burkholder 等の CS スペクトルで較正することを大略で支持している。しかしながら、図 4 における点のばらつきは N₂O の 0.00013 cm⁻¹ よりかなり大きくこれは本測定の CS スペクトルの S/N が悪いためである。適切な S/N 比のスペクトルによるより正確な補正量の決定とそれを用いた CS ス

- 1) H. Uehara et al., *J. Phys. Chem. A*, **113**, 10435 (2009).
- 2) K. Hori, H. Uehara, *Chem. Phys.* **380**, 92 (2011)
- 3) J. B. Burkholder et al., *J. Mol. Spectrosc.* **124**, 450 (1987)
- 4) R. S. Ram et al., *J. Mol. Spectrosc.* **173**, 146 (1995)